



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 207 006

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 06 78
(21) PV 3933-78

(40) Zveřejněno 30 06 80
(45) Vydáno 01 11 83

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 1/22 ;
C 07 C 13/18 //
C 07 C 49/403

(75)

Autor vynálezu NOVÁK ZDENĚK, NERATOVICE, PITRA VÁCLAV, ČEČELICE, VRBSKÝ IVAN ing., MĚLNÍK a
ZAJÍC RUDOLF ing., NERATOVICE

(54) ZPŮSOB ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍ LEHKÉ FRAKCE Z VÝROBY CYKLOHEXANONU

1

Vynález se týká způsobu zpracování odpadní lehké frakce z výroby cyklohexanonu, a to zpracováním na cyklohexan o vysoké čistotě.

Při klasické výrobě cyklohexanonu hydrogenací fenolu tzv. dvoustupňovým způsobem dochází vlivem hydrogenolýzy na katalyzátoru v malé míře ke vzniku vedlejších produktů, převážně však cyklohexanu a benzenu. Množství odpařujících látek je dáno typem katalyzátoru a reakčními podmínkami. Hlavní reakcí vzniká cyklohexanol podle rovnice $C_6H_5OH + 3 H_2 = C_6H_{11}OH$, vedlejšími reakcemi vzniká cyklohexan $C_6H_5OH + 4 H_2 = C_6H_6 + H_2O$, benzen $2 C_6H_5OH + H_2 = 2 C_6H_6 + H_2O$. Při dalším zpracování na cyklohexanon odpařují cyklohexan, benzen a voda jako tzv. lehká frakce. Cyklohexan a benzen pro jejich značnou podobnost nelze dostatečně účinně běžnými fyzikálními způsoby vzájemně oddělovat. Proto se oddělování provádí nejčastěji chemicko-fyzikálně. Tak například způsoby dělení směsi cyklohexan-benzen vyvinuté společností Allied Chemical Co. a Stamicarbon využívají hydrogenace lehké frakce v plynné fázi. Způsob podle CHP 484 851 využívá k oddělování cyklohexanu od ostatních organických sloučenin azeotropické destilace. Známý a pro tyto účely využitelný je rovněž způsob podle CHP 528 453 založený na absorpci na zeolitech. Společnost Unioncarbide využívá pro oddělení aromatických uhlovodíků extrakce pomocí glykolů a polyglykolů podle CHP 517 054 a CHP 537 888. Způsob podle NSR pat. 1 568 140 využívá při výrobě cyklohexanu dvoustupňového způsobu

207 008

výroby v plynné fázi s použitím katalyzátoru Ni na sepiolithu. Imperial Chemical Industry využívá způsobu, kde se sice pracuje v kapalně fázi, avšak při tlaku 3,5 MPa, přičemž vodík obsahuje jako znečištění CO. Tato výroba je jednostupňová a je chráněna v NSR pat.č. 2 008 624. Jako surovina je použit čistý benzen. V SSSR se k hydrogenaci benzenu na cyklohexan používá odlišného typu katalyzátoru Ni-CrO₃ a rovněž pracovní podmínky jsou jiné, pracuje se v plynné fázi na etážových reaktorech při teplotě 503,2 K a tlaku 6 MPa. Další zmíněný postup používá směsného sirničkového katalyzátoru WoS₂ a NiS při teplotě 553,2 až 653,2 K a tlaku 30 až 32 MPa a pracuje opět v plynné fázi. Uvedené způsoby získávání cyklohexanu mají řadu nevýhod, z nichž nejvýraznější je malá čistota výsledného produktu, výskyt vyššího procenta metylocyklopentanu, event. při použití niklových katalyzátorů, štěpení cyklohexanového kruhu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu. Bylo nalezeno, že odpadní lehkou frakci z výroby cyklohexanonu lze zpracovat na cyklohexan o vysoké čistotě rafinací v kapalně fázi, při které se odpadní lehká frakce podrobí destilaci a její hlavní podíl se hydrogenuje v kapalně fázi, nebo se hydrogenuje přímo a následně zpracuje destilací při atmosferickém tlaku. Hydrogenace se přitom provádí za použití obvyklých typů hydrogenačních katalyzátorů v pevném loži a při teplotách 423,2 až 453,2 K a tlaku 0,8 až 1,2 MPa. Rafinace odpadní lehké frakce z výroby cyklohexanonu v kapalně fázi způsobem podle vynálezu je energeticky velmi výhodná, neboť při ní dochází k úsporám energie potřebné na odpaření a zpětné zkondenzování media. Rovněž při hydrogenaci odpadní lehké frakce není zapotřebí odvádět reakční teplo, neboť v důsledku nízkého obsahu benzenu předehřátí reakční směsi nehrozí. Přestože se hydrogenace provádí při teplotách do 453,2 K, je nebezpečí izomerizace cyklohexanu na metylocyklopentan sníženo na minimum. Při zpracování odpadní lehké frakce z výroby cyklohexanonu způsobem podle vynálezu lze používat běžných niklových katalyzátorů, přičemž se u nich docílí vysoké životnosti. Získává se produkt o vysoké čistotě, cca 99,9 % cyklohexanu. Způsob zpracování lze provádět s výhodou kontinuálně, ale i šaržovitě.

Zpracování odpadní lehké frakce z výroby cyklohexanonu způsobem podle vynálezu lze doložit následujícími příklady konkrétního provedení.

Příklad 1

Odpadní lehká frakce z výroby cyklohexanonu s průměrným složením 78 % hmotnostních cyklohexanu, 3 % hmotnostních benzenu, 12,5 % hmotnostních cyklohexanolu, 0,5 % hmotnostních cyklohexanonu a 6,0 % hmotnostních ostatních látek včetně malého množství vody, se podrobí kotlové destilaci na koloně s 30 zvonkovými patry, přičemž byla získána hlavní frakce v množství 75 % násoady o složení 3,6 % hmotnostních benzenu, 0,1 % hmotnostních ostatních látek a 96,3 % hmotnostních cyklohexanu. Tato hlavní frakce byla podrobena rafinační hydrogenaci na kontinuálním reaktoru, kde byl v pevném loži umístěn katalyzátor Ni na gama alumině. Hydrogenace probíhala v kapalně fázi při teplotě 428,2 až

433,2 K a tlaku 0,8 až 1,0 MPa. Byl získán produkt s obsahem 99,9 % hmotnostních cyklohexanu vedle 0,05 % hmotnostních benzenu a 0,05 % hmotnostních ostatních neidentifikovatelných složek.

Příklad 2

Odpadní lehká frakce z výroby cyklohexanonu s obsahem 73 % hmotnostních cyklohexanu, 18 % hmotnostních cyklohexanolu, 4,5 % hmotnostních benzenu a 4,5 % hmotnostních ostatních látek včetně malého množství vody, byla podrobena přímo hydrogenaci v kapalně fázi na stejném typu katalyzátoru jako v příkladu 1 při teplotě 433,2 až 438,2 K a tlaku 1,0 MPa. Odcházející reakční směs byla odváděna do kotlové destilace. Po provedené destilaci byl získán jako hlavní frakce produkt v množství 75 % hmotnostních nasazené suroviny do rafinace, jehož složení tvořilo 99,2 % hmotnostních cyklohexanu, 0,2 % hmotnostních benzenu a 0,6 % hmotnostních ostatních látek. Výtěžek této operace stanovený na cyklohexan činí přibližně 96 % hmotnostních, jelikož část cyklohexanu odchází v přední frakci a v destilačním zbytku. Konverze nastříkovaného benzenu na cyklohexan je při výše uvedeném způsobu prakticky kvantitativní.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

Způsob zpracování odpadní lehké frakce z výroby cyklohexanonu katalytickou hydrogenací na cyklohexan vyznačený tím, že se odpadní lehká frakce z výroby cyklohexanonu po destilaci při atmosferickém tlaku nebo před destilací při atmosferickém tlaku podrobí hydrogenaci v kapalně fázi při teplotě 423,2 až 453,2 K a tlaku 0,8 až 1,2 MPa.